

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

S. Okamoto et al.
8/26/03
077133
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-248409

[ST.10/C]:

[JP2002-248409]

出 願 人

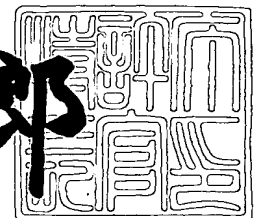
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 7月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052307

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154750

【提出日】 平成14年 8月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/60

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 岡本 敏

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 平川 学

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

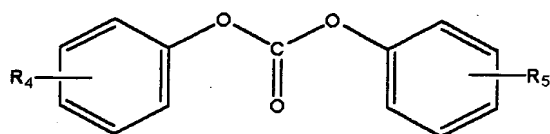
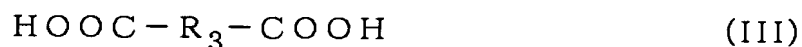
【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶性ポリエステル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

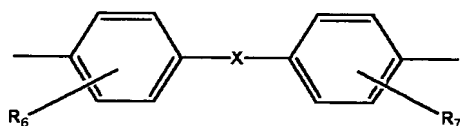
【請求項 1】

下記式 (I) で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸と、下記式 (II) で示される芳香族ジオールと、下記式 (III) で示される芳香族ジカルボン酸とを溶融重合する際に、エステル化試剤として下記式 (IV) で示されるジアリールカーボネート類を用いることを特徴とする液晶性ポリエステルの製造方法。



(IV)

(式中、 R_1 、 R_3 は置換されていてもよいアリーレン基を表わし、 R_2 は、置換されていてもよいアリーレン基または下記式 (V)



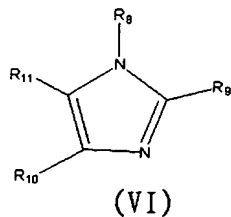
(V)

で示される基を表わし、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_7$ は、それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、炭素数 1 ～ 6 のアシルオキシ基、または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表わし、 X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ または

アルキレン基を表わす。)

【請求項 2】

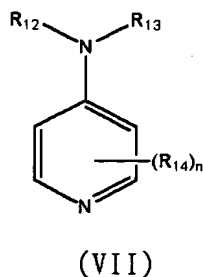
さらに、下記式(VI)で示されるイミダゾール化合物の存在下、溶融重合する請求項 1 記載の製造方法。



(式中、 $R_8 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数 1～4 のアルキル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、炭素数 2～5 のシアノアルキル基、炭素数 2～5 のシアノアルコキシ基、カルボキシル基、アミノ基、炭素数 1～4 のアミノアルキル基、炭素数 1～4 のアミノアルコキシ基、フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基またはフォルミル基を表わす。)

【請求項 3】

さらに、下記式(VII)で示されるピリジン化合物の存在下、溶融重合する請求項 1 または 2 記載の製造方法。



(R_{12} 、 R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基または炭素数 6～12 のアラルキル基を表わし、 R_{12} と R_{13} は互いに結合していてもよく、 R_{14} は、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、または炭素数 6～12 のアラルキル基を表わし、 n は 1～4 の整数を表す。)

【請求項 4】

さらに、下記式(VIII)で示されるチタン化合物の存在下、熔融重合する請求項 1～3 のいずれかに記載の製造方法



(式中、 R_{15} は、水素原子を表わすか、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 5～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアリール基、または炭素数 6～12 のアラルキル基を表わし、 R_{16} は、炭素数 6～12 のアリール基を表わし、 m 、 l は、0～4 の整数を表わし、 $m+l=4$ である。)

【請求項 5】

芳香族ヒドロキシカルボン酸 (I) が、芳香族ヒドロキシカルボン酸 (I) と芳香族ジオール(II)と芳香族ジカルボン酸(III)との合計の 30～80 モル%であり、芳香族ジオール(II)と芳香族ジカルボン酸(III)とのモル比が 90/100～100/90 である請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1～5 に記載の製造方法により得られる液晶性ポリエステル。

【請求項 7】

芳香族ヒドロキシカルボン酸 (I) 由来の構造単位と、芳香族ジオール(II)由来の構造単位と、芳香族ジカルボン酸(III)由来の構造単位とを含有し、脂肪酸または脂肪酸無水物を実質的に含有しないことを特徴とする液晶性ポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶性ポリエステルおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

芳香族環骨格を有する液晶性ポリエステルは、耐熱性、成形性に優れた材料として、電気、電子分野で広く用いられている。

該液晶性ポリエステルは、例えば、パラヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロ

キシカルボン酸と、4、4'-ヒドロキシビフェニル等の芳香族ジオールと、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とを、エステル化試剤として無水酢酸などの脂肪酸無水物を用いて溶融重合せしめることにより製造されている。

しかしながら、上記の方法ではエステル化試剤として無水酢酸を使用しているため、該液晶性ポリエステルをコンパウンド化し、加熱、成形して得られる成形品に残存する無水酢酸が分解したり、さらに重合が進行して酢酸が副生するなどして、酢酸ガスが発生して金属配線などを腐食するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、成形品とした場合、酢酸ガスが発生することがない液晶性ポリエステルおよびその製造方法を提供することにある。

【0004】

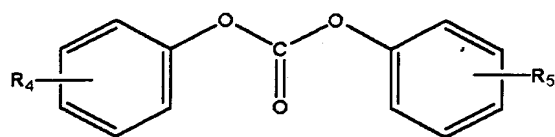
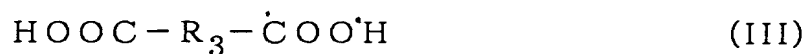
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題がない液晶性ポリエステルを見出すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族ヒドロキシカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ジカルボン酸とを溶融重合するにあたり、エステル化試剤としてジアリールカーボネート類を用いると、得られる液晶性ポリエステルを成形品とした場合、酢酸ガスが発生しないことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】

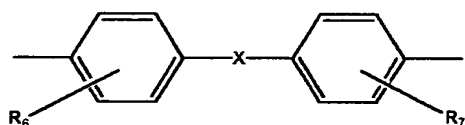
即ち、本発明は、下記式(I)で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸と、下記式(II)で示される芳香族ジオールと、下記式(III)で示される芳香族ジカルボン酸とを溶融重合する際に、エステル化試剤として下記式(IV)で示されるジアリールカーボネート類を用いることを特徴とする液晶性ポリエステルの製造方法を提供するものである。





(IV)

(式中、 R_1 、 R_3 は置換されていてもよいアリーレン基を表わし、 R_2 は、置換されていてもよいアリーレン基または下記式(V)



(V)

で示される基を表わし、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_7$ は、それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、炭素数1～6のアシルオキシ基、または炭素数1～6のアルキル基を表わし、Xは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ またはアルキレン基を表わす。)

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の液晶性ポリエステルは、上記式(I)で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸、上記式(II)で示される芳香族ジオールと、上記式(III)で示される芳香族ジカルボン酸とを、上記式(IV)で示されるジアリールカーボネート類をエステル化試剤として用いて溶融重合することにより得ることができる。

【0007】

式(I)中、 R_1 は、置換されていてもよいアリーレン基を表わす。

アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフタレン基、ジフェニレン基などが挙げられる。これらの基は、ハロゲン原子または炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよい。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原

子が挙げられる。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。

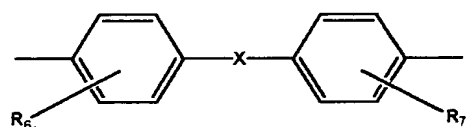
【0008】

芳香族ヒドロキシカルボン酸（I）としては、例えば、パラヒドロキシ安息香酸、メタヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-4-ナフトエ酸、2,6-ジクロロ-パラヒドロキシ安息香酸、2-クロロ-パラヒドロキシ安息香酸、2,6-ジフルオロ-パラヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ-4'-ビフェニルカルボン酸などが挙げられ、これらは単独でも2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中で、パラヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸が入手が容易であるため好ましく使用される。

【0009】

式(II)中、 R_2 は、置換されていてもよいアリーレン基または下記式(V)



(V)

で示される基を表わす。

アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレン基、ジフェニレン基などが挙げられ、これらの基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアシルオキシ基、フェニル基またはニトロ基で置換されていてもよい。

ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基としては、前記と同じものが挙げられる。

炭素数1～6のアシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基（アセトキシ基）、プロピルオキシ基などが挙げられる。

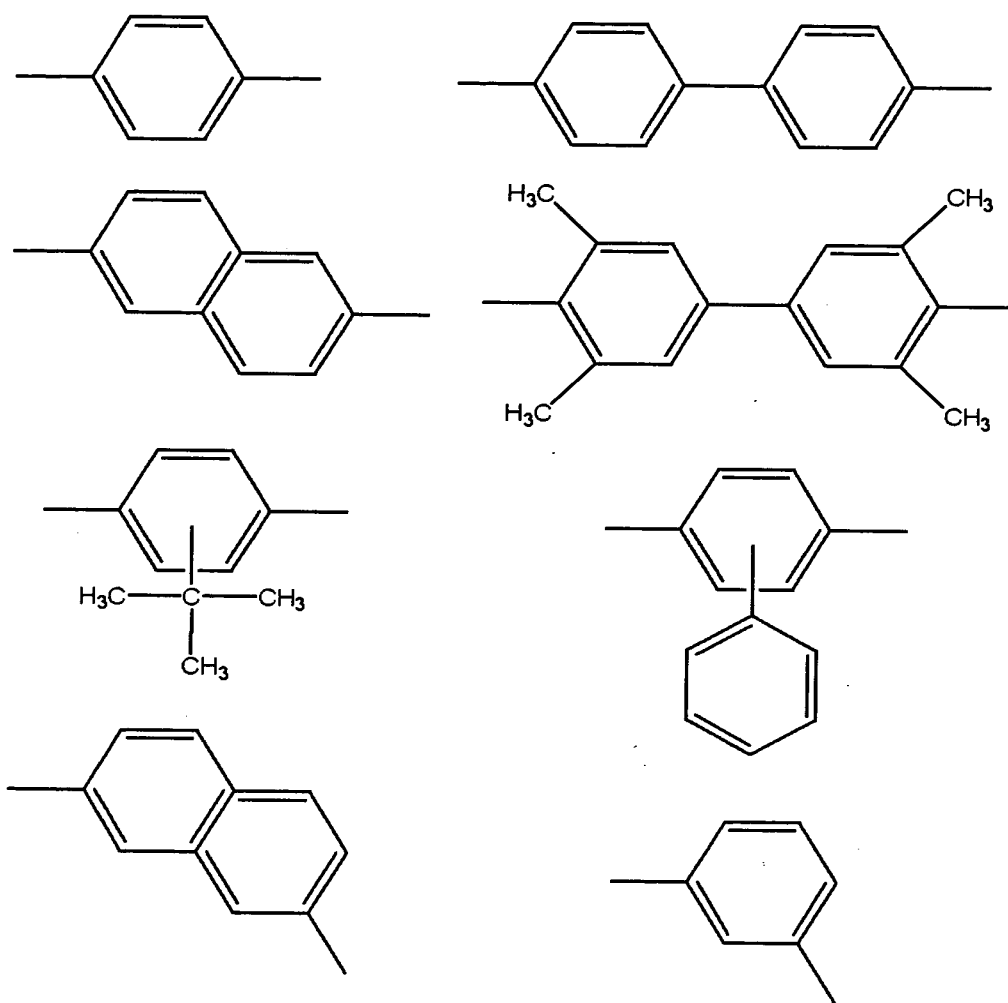
また、式(V)中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_6H_{10}-$ またはアルキレン基を表わし、 R_6 、 R_7 は、それぞれ独立に、水素原子またはハロゲ

ン原子を表わすが、炭素数1～6のアシルオキシ基、または炭素数1～6のアルキル基を表わす。

ハロゲン原子、炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～6のアルキル基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0010】

R_2 としては、例えば、下記の基などが挙げられる。



【0011】

芳香族ジオール(II)としては、例えば、4，4'－ジヒドロキシビフェニル、
 ハイドロキノン、レゾルシン、メチルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、
 アセトキシヒドロキノン、ニトロヒドロキノン、1，4－ジヒドロキシナフ

タレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)ケトン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどが挙げられ、これらは単独でも2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中で、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホンが入手が容易であるため好ましく使用される。

【0012】

式(III)中、 R_3 は、置換されていてもよいアリーレン基を表わす。

アリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフタレン基、ジフェニレン基などが挙げられる。これらの基は、ハロゲン原子または炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよい。

ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0013】

芳香族ジカルボン酸(III)としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸などが挙げられ、これらは単独でも2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中で、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が入手が容易であるため好ましく使用される。

【0014】

式(IV)中、 R_4 、 R_5 は、それぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、炭素数1～6のアシルオキシ基、または炭素数1～6のアルキル基を表わす。

ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアシルオキシ基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0015】

ジアリールカーボネート類(IV)としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネートなどが挙げられるが、これらの中でジフェニルカーボネートが好ましく使用される。これらのジアリールカーボネート化合物は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0016】

芳香族ヒドロキシカルボン酸(I)の使用量は、芳香族ヒドロキシカルボン酸(I)、芳香族ジオール(II)、芳香族ジカルボン酸(III)の合計量に対して、30～80モル%であることが好ましく、40～70モル%であることがより好ましく、50～65モル%であることがさらに好ましい。

芳香族ジオール(II)の使用量は、芳香族ヒドロキシカルボン酸(I)、芳香族ジオール(II)、芳香族ジカルボン酸(III)の合計量に対して、35～10モル%であることが好ましく、30～15モル%であることがより好ましく、25～17.5モル%であることがさらに好ましい。

芳香族ジカルボン酸(III)の使用量は、芳香族ヒドロキシカルボン酸(I)、芳香族ジオール(II)、芳香族ジカルボン酸(III)の合計量に対して、35～10

モル%であることが好ましく、30～15モル%であることがより好ましく、25～17.5モル%であることがさらに好ましい。

芳香族ジオール(II)と芳香族ジカルボン酸(III)とのモル比((II)/(III))は、90/100～100/90であることが好ましい。90/100未満であったり、100/90より大きい場合には耐熱性、流動性が不良となる傾向がある。

【0017】

ジアリールカーボネート類(IV)の使用量は、芳香族ヒドロキシカルボン酸(I)、芳香族ジオール(II)、芳香族ジカルボン酸(III)の合計量に対して、0.9～1.1倍当量であることが好ましい。0.9倍当量未満では、重合時に未反応の芳香族ジオールまたは芳香族ジカルボン酸が昇華し、反応系が閉塞する傾向があり、また1.1倍当量を超えると、得られる液晶性ポリエステルの着色が著しくなる傾向がある。

【0018】

前記(I)～(IV)は、反応の当初から同時に反応容器に仕込むことが好ましいが、ジアリールカーボネート類(IV)を反応開始から数回に分けて反応容器に添加してもよい。

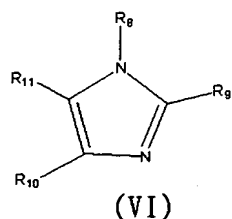
【0019】

芳香族ヒドロキシカルボン酸(I)、芳香族ジオール(II)、芳香族ジカルボン酸(III)を、ジアリールカーボネート類(IV)を添加して、溶融重合を行う際には、必要に応じて、下記式(VI)、(VII)、および(VIII)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物の存在下で溶融重合を行ってもよい。

下記式(VI)、(VII)、および(VIII)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物は、反応の当初から前記(I)～(IV)と同時に反応容器に仕込むことが好ましいが、ジアリールカーボネート類(IV)を反応開始から数回に分けて反応容器に添加してもよい。

【0020】

下記式(VI)



で示されるイミダゾール化合物の式中、 $R_8 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、炭素数2～5のシアノアルキル基、炭素数2～5のシアノアルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基、炭素数1～4のアミノアルキル基、炭素数1～4のアミノアルコキシ基、フェニル基、ベンジル基、フェニルプロピル基またはフォルミル基を表わす。

炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

炭素数2～5のシアノアルキル基としては、例えば、シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基などが挙げられる。

炭素数2～5のシアノアルコキシ基としては、例えば、シアノメトキシ基、シアノエトキシ基、シアノブトキシ基などが挙げられる。

炭素数1～4のアミノアルキル基としては、例えば、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基などが挙げられる。

炭素数1～4のアミノアルコキシ基としては、例えば、アミノメトキシ基、アミノエトキシ基、アミノブトキシ基などが挙げられる。

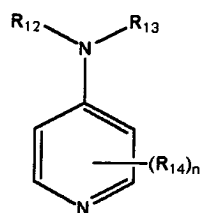
【0021】

イミダゾール化合物(VI)の具体例としては、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,4-ジメチルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール、1-メチル-4-エチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1-エチル-2-エチルイミダゾール、1-エチル-2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フ

エニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、4-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、2-アルキル-4-ホルミルイミダゾール、2, 4-ジアルキル-5-ホルミルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-アミノエチル-2-メチルイミダゾール、1-アミノエチル-2-エチルイミダゾール、4-ホルミルイミダゾール、2-メチル-4-ホルミルイミダゾール、4-メチル-5-ホルミルイミダゾール、2-エチル-4-メチル-5-ホルミルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-4-ホルミルイミダゾール等が挙げられ、中でも入手の容易性、取り扱い性の観点から、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールが好ましい。

【0022】

下記式(VII)



(VII)

で示されるピリジン化合物の式中、 R_{12} 、 R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数6～12のアラルキル基を表わし、 R_{12} と R_{13} とは互いに結合していてもよく、 R_{14} は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、または炭素数6～12のアリール基を表わし、 n は1～4の整数を表す。

炭素数1～6のアルキル基としては、前記と同じものが挙げられる。

炭素数5～10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

炭素数6～12のアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル

基などが挙げられる。

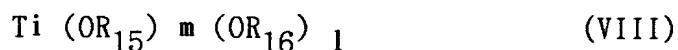
炭素数6～12のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルプロピル基などが挙げられる。

【0023】

ピリジン化合物(VII)の具体例としては、4-アミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、4-ピペリジノピリジン、4-ピロリノピリジン、2-メチル-4-ジメチルアミノピリジン等が挙げられ、中でも4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジンが好ましい。

【0024】

下記式(VIII)



で示されるチタン化合物の式中、 R_{15} は、水素原子を表わすか、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、または炭素数6～12のアリール基を表わし、 R_{16} は、炭素数6～12のアリール基を表わし、 m 、 1 は、0～4の整数表わし、 $m+1=4$ である。)

炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0025】

チタン化合物(VIII)の具体例としては、テトラフェノキシチタン、ブトキシトリフェノキシチタン、ジブトキシジフェノキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラクレゾキシチタン、エトキシトリクレゾキシチタン、ジエトキシジクレゾキシチタン等が挙げられ、中でも、テトラフェノキシチタン、テトラブトキシチタンが好ましい。

【0026】

前記化合物(VI)～(VIII)は、溶融重合において、単独で用いても優れた触媒活性を示すが、必要に応じて2種以上併用してもよい。前記化合物(VI)～(VIII)の使用量(2種以上併用する場合は合計の使用量)は、芳香族ヒドロキシカルボン酸(I)、芳香族ジオール(II)、芳香族ジカルボン酸(III)の合計重量に対して

、10～5000ppmであることが好ましい。

【0027】

熔融重合の温度は、重合初期は180～320℃で、これを0.3～5.0℃/min.の割合で昇温して最終的に280～400℃にすることが好ましい。重合によりフェノールが副生するが、フェノールを系外に除去しながら重合させることが好ましい。

熔融重合の雰囲気は、常圧下では、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下とすることが好ましい。また、熔融重合は減圧下で実施することもできる。

熔融重合の反応時間は、特に限定されないが、通常、0.3～10時間程度である。

【0028】

熔融重合により生成する液晶性ポリエステルは、必要に応じて、固化させた後、粉碎し、得られた液晶性ポリエステル粉末を固層重合してもよい。固層重合は、常圧下または減圧下のいずれの雰囲気でも実施することができる。また、固層重合に使用される装置としては、例えば、回分装置、連続装置等が挙げられる。

固層重合の方法としては、例えば、ジフェニルとジフェニルエーテルとの混合物やジフェニルスルホンなどの高沸点溶媒中で該液晶性ポリエステル粉末を加熱下で攪拌した後、高沸点溶媒を除去する方法、または該液晶性ポリエステル粉末を造粒機によりペレット化するなど形状を変化させた後、不活性気体雰囲気下又は減圧下に熱処理する方法などが挙げられる。

前記の加熱温度および熱処理の温度は、通常、200～350℃程度であり、処理時間は、通常、1～20時間程度である。熱処理の装置としては、例えば、既知の乾燥機、反応機、イナートオーブン、混合機、電気炉等が挙げられる。

【0029】

このようにして得られる液晶性ポリエステルの重量平均分子量は、特に限定されないが、10000～50000であることが好ましい。

得られたポリエステルが液晶性であることは、偏光顕微鏡の観察などにより確認できる。

本発明の液晶ポリエステルは、例えば、射出成形等の熔融成形法などにより成形品とすることができる。

【0030】

本発明の液晶性ポリエステルは、芳香族ヒドロキシカルボン酸（I）由来の構造単位と、芳香族ジオール（II）由来の構造単位と、芳香族ジカルボン酸（III）由来の構造単位とを含有し、脂肪酸または脂肪酸無水物を実質的に含有しないことが特徴である。

【0031】

ここで、脂肪酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、ピバル酸、2-エチルヘキサン酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、モノブromo酢酸、ジブromo酢酸、トリブromo酢酸、モノフルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、グルタル酸、マレイン酸、コハク酸、 β -ブromoプロピオン酸などが挙げられる。

脂肪酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ピバル酸、無水2-エチルヘキサン酸、無水モノクロル酢酸、無水ジクロル酢酸、無水トリクロル酢酸、無水モノブromo酢酸、無水ジブromo酢酸、無水トリブromo酢酸、無水モノフルオロ酢酸、無水ジフルオロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水 β -ブromoプロピオン酸などが挙げられる。

【0032】

本発明の液晶性ポリエステルは、耐熱性、成形性、機械強度（引張り強度、衝撃強度など）に優れており、成形品とした場合、酢酸ガスも発生しないので、電子、電気部品などの高耐熱材料用途などに好適に使用することができる。

【0033】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基いて説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことは言うまでもない。

【0034】

なお、荷重たわみ温度（耐熱性の指標）、薄肉流動長（成形性の指標）、発生ガス量は、以下の方法により測定した。

（1）荷重たわみ温度

長さ127mm、幅12.7mm、厚さ6.4mmの試験片を用い、ASTM D648に準拠し、18.6kg/cm²の荷重で測定した。

一定荷重下での、一定ひずみになる温度を測定することで耐熱性を評価した。

(2) 薄肉流動長

日精樹脂工業(株)製PS40E5ASE型射出成形機を用い、金型として図1に示した薄肉流動長測定金型を用いた。該成形機のシリンダー温度を350℃に、金型温度130℃に設定した。

2軸押出機(池貝鉄工(株)PCM-30)により作製したペレットを該成形機に供給して溶融樹脂とした。成形機のシリンダー先端のノズルから射出された溶融樹脂は、金型のスプル(1)を通り、ランナー(2)、ゲート(3)を経て、図1の4つのキャビティ(4)の内部に充填される。その後、該溶融樹脂が冷却固化することにより成形品を得る。該成形品を取り出し、上記4つのキャビティに充填された樹脂の(流れ方向の)長さをそれぞれ測定した。その平均値を算出し、薄肉流動長(mm)とした。薄肉流動長の値が大きいほど薄肉成形性に優れる。

同一条件で樹脂を成形したときの、流動する長さを比較することにより、樹脂の成形加工性を評価した。

(3) 発生酢酸ガス量

JIS K71131(1/2)号ダンベル×0.8mmtをガラス瓶に5g計量し、封入後120℃×20時間加熱処理し、発生する酢酸ガスの総量をヘッドスペース・ガスクロマトグラフ(島津製作所製GC15A/HSS3A)で測定した。

【0035】

実施例1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸663g(4.8モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル298g(1.6モル)、テレフタル酸199g(1.2モル)、イソフタル酸67g(0.4モル)及び炭酸ジフェニル1714g(8.0モル)を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて200℃まで昇温し、さらに30分かけて220℃まで昇温し、22

0℃で温度を保持して3時間還流させた。

その後、1-メチルイミダゾールを1.3g添加した後、留出する副生フェノール、未反応の炭酸ジフェニルを留去しながら100分かけて340℃まで昇温し、340℃で2時間経過した時点で反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下、室温から250℃まで1時間かけて昇温し、250℃から261℃まで5時間かけて昇温し、261℃で3時間保持し、固層で重合反応を行なった。得られた樹脂について、偏光顕微鏡により液晶性を測定したところ、光学的異方性を有する溶融相を形成する液晶性ポリエステルであった。

得られた樹脂を旭ガラス製ミルドガラス(REV-8)を40重量%配合し混合した後、2軸押出機(池貝鉄工(株)PCM-30)を用いて、340℃で造粒した。得られたペレットを日精樹脂工業(株)製PS40E5ASE型射出成形機を用いて、シリンダー温度350℃、金型温度130℃で射出成形を行い、樹脂の特性(荷重たわみ温度、発生ガス量)を評価した。結果を表1に示す。

【0036】

実施例2

1-メチルイミダゾールの代わりにN,N-ジメチルアミノピリジンを用い、固層重合の条件を表1記載の条件に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂を得、各測定を行った。結果を表1に示す。

また、得られた樹脂について、偏光顕微鏡により液晶性を測定したところ、実施例1と同様に、光学的異方性を有する溶融相を形成する液晶性ポリエステルであった。

【0037】

実施例3

1-メチルイミダゾールの代わりにテトラブトキシチタンを用い、固層重合の条件を表1記載の条件に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂を得、各測定を行った。結果を表1に示す。

また、得られた樹脂について、偏光顕微鏡により液晶性を測定したところ、実施例1と同様に、光学的異方性を有する溶融相を形成する液晶性ポリエステルで

あった。

【0038】

比較例 1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、p-ヒドロキシ安息香酸 911 g (6.6 モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 409 g (2.2 モル)、テレフタル酸 274 g (1.65 モル)、イソフタル酸 91 g (0.55 モル) 及び無水酢酸 1235 g (12.1 モル) を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。

その後、留出する副生酢酸、未反応の無水酢酸を留去しながら2時間50分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉碎機で粉碎後、窒素雰囲気下、室温から250℃まで1時間かけて昇温し、250℃から280℃まで5時間かけて昇温し、280℃で3時間保持し、固層で重合反応を行なった。

得られた樹脂をセントラルガラス製ミルドガラス (EFH-7501) を40重量%配合し混合した後、2軸押出機 (池貝鉄工 (株) PCM-30) を用いて、340℃で造粒した。得られたペレットを日精樹脂工業 (株) 製PS40E5ASE型射出成形機を用いて、シリンダー温度350℃、金型温度130℃で射出成形を行い、樹脂の特性 (引張強度、衝撃強度、荷重たわみ温度) を評価した。結果を表1に示す。

【0039】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
原料	PHBA(mol)	4.8	4.8	4.8	6.6
	DHB(mol)	1.6	1.6	1.6	2.2
	TP(mol)	1.2	1.2	1.2	1.65
	IP(mol)	0.4	0.4	0.4	0.55
	炭酸ジフェニル (mol)	8.0	8.0	8.0	
	無水酢酸(mol)				12.1
	1-MI(g)	1.2			
	DMAP(g)		0.2		
	Ti(OBu)4(g)			1.0	
	固層重合温度 (°C)	246	235	289	280
	荷重たわみ温度 (°C)	261	261	254	265
	薄片流動長(mm)	24	25	24	23
	発生・酢酸ガス量(ppm)	0	0	0	1.3

PHBA : p-ヒドロキシ安息香酸

DHB : 4, 4'-ジヒドロキシビフェニル

TP : テレフタル酸

IP : イソフタル酸

1-MI : 1-メチルイミダゾール

DMAP : N,N-ジメチルアミノピリジン

Ti(OBu)4 : テトラブトキシチタン

【0040】

【発明の効果】

本発明によれば、成形品とした場合、酢酸ガスが発生することがない液晶性ポ

リエステルおよびその製造方法を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

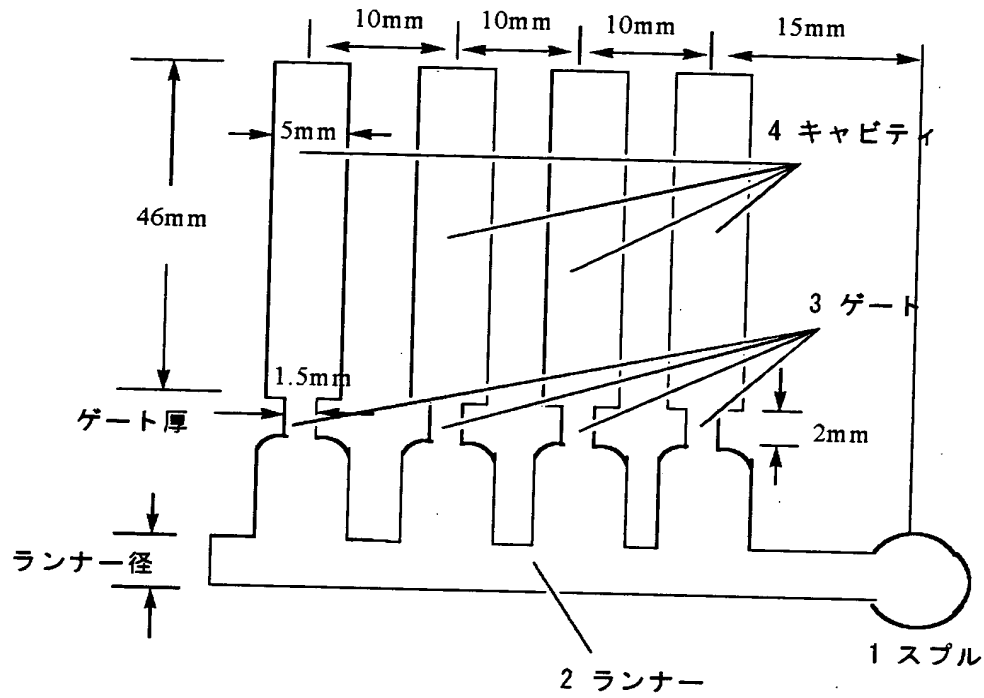
【図 1】 薄肉流動長測定金型の断面図である。この金型により得られる成形品の厚みは 0.3 mm である。

【符号の説明】

- 1 スプル
- 2 ランナー (Φ 4.0 mm)
- 3 ゲート (0.3 t X 1.5 w X 2.0 l)
- 4 キャビティ

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

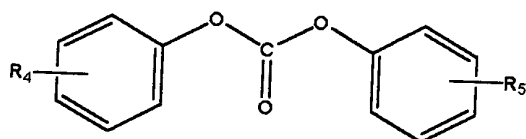
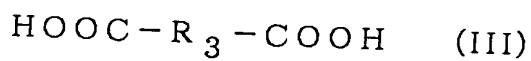
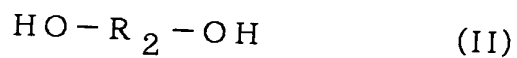
【要約】

【課題】

成形品とした場合、酢酸ガスが発生することがない液晶性ポリエステルおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】

下記式 (I) で示される芳香族ヒドロキシカルボン酸と、下記式 (II) で示される芳香族ジオールと、下記式 (III) で示される芳香族ジカルボン酸とを溶融重合する際に、エステル化試剤として下記式 (IV) で示されるジアリールカーボネート類を用いることを特徴とする液晶性ポリエステルの製造方法。



(IV)

【選択図】

なし